

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FM



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 013 027
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79105370.5

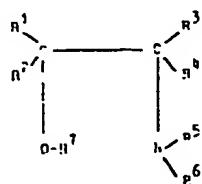
(51) Int. Cl.³: D 21 C 5/02

(22) Anmeldetag: 24.12.79

(30) Priorität: 30.12.78 DE 2856845

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.07.80 Patentblatt 80/14(72) Erfinder: Hornfeck, Klaus
August-Burberg-Strasse 34
D-4020 Mettmann(DE)(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE(72) Erfinder: Rutzen, Horst, Dr.
Falkenweg 12
D-4018 Langenfeld(DE)

(54) Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier.

(57) Ein verbessertes Deinking-Verfahren für bedrucktes Alt-
papier erfolgt in 2 Stufen:A) Ablösung der Druckfarbenpigmente von der Faser im
Stofflöser (Pulper) in alkalischen Flotten durch Zusatz geeig-
neter Chemikalien, insbesondere Alkalisilikat, Bleichmitteln,
höheren Fettsäuren und nichtionogenen Dispergiermitteln
und vorzugsweise 1-20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure, eines
α-Hydroxyamiderivates der allgemeinen Formel I oder eines
entsprechenden Quaternierungsproduktes, hergestellt aus
geradkettigen C₁₀₋₁₄-Olefinen.B) Ausscheidung der abgelösten Druckfarbenteilchen durch
Flotation. Der hohe Druckfarbenauftrag bei der Flotation führt
bereits bei einmaligem Durchgang zu einem höheren
Weißgrad (>60%) des Papierstoffes.

R¹-R⁴ = H oder Alkyl-(C₁₋₁₇); Summe der C-Atome in R¹-R⁴ =
6-22;

R¹, R⁴ = H, Alkyl-(C₁₋₁₇) oder (C_nH_{2n}O)_xH n = 2 oder 3,

x = 1-10;

R² = H oder (C_nH_{2n}O)_xH n = 2 oder 3,

x = 1-10.

EP 0 013 027 A1

0013027

Düsseldorf, den 28. Dezember 1978
Henkelstraße 67
Dr. Bz/Et

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5863

Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier

Deinking-Verfahren haben die Aufgabe, Druckfarben aus Altpapier zu entfernen. Die so gewonnenen Regeneratstoffe werden in großem Umfang bei der Erzeugung von Druckpapieren und Toilettenkrepp eingesetzt.

Das Deinking-Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Teilschritten:

- 1.) Ablösung der Druckfarbenpigmente von der Faser im Stofflöser (Pulper) durch Zusatz geeigneter Chemikalien ,
- 10 2.) Ausscheidung der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffsuspension .

Der zweite Verfahrensschritt geschieht vorzugsweise mit Hilfe des Flotationsprinzips.

- 2 -

von etwa 9,5 - 11 unter Zusatz von Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren Fettsäuren oder deren löslichen Salzen, sowie nichtionogenen Dispergiermitteln durchgeführt. Die Einstellung des pH-Wertes, vorzugsweise pH 10 - 10,5, erfolgt mittels Alkalihydroxid, z. B. NaOH.

5 Der Alkalizusatz liefert die zur Verseifung der Druckfarbenbindemittel, zur Druckfarbenablösung und zur Neutralisation der eingesetzten Fettsäuren erforderliche Alkalität. Diese führt jedoch bei dem meist verwendeten

10 holzstoffhaltigen Altpapierstoff aus Zeitungen und Zeitschriften zu starker Vergilbung.

Die Vergilbung wird durch den Einsatz von oxidativ wirkenden Bleichmitteln, wie Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid, weitgehend verhindert. Bei Verwendung von

15 Natriumperoxid ist ein Zusatz von Alkalihydroxid nicht oder nur in geringerem Maße erforderlich. Zur Stabilisierung des Aktivsauerstoffs des Peroxid-Bleichmittels wird Alkalisilikat (Wasserglas) verwendet. Dieses wirkt durch Bindung der Schwermetallionen; gleichzeitig

20 puffert es die Bleichlösung und wirkt als Korrosionsinhibitor.

Die Fettsäuren werden in der alkalischen Flotte in deren Metallsalze überführt, die die Oberflächenspannung der Phase Wasser/Luft herabsetzen. Ein Teil der gebildeten

25 löslichen Metallseife wird durch Calciumionen des Betriebswassers in unlösliche Calcium-Seife überführt. Diese lagert sich an die abgelösten Druckfarbenteilchen an und hydrophobiert sie. Dadurch werden sie von den hydrophilen Fasern abgehoben und können durch Flotation ausgeschieden werden. Als Fettsäuren kommen gesättigte und ungesättigte Monocarbonsäuren mit C-Kettenlängen von C₈ bis C₂₂, insbesondere Ölsäure, in Betracht.

30 Anstelle der Fettsäuren können auch deren lösliche

Salze, z. B. Alkali- oder Alkanolaminsalze, eingesetzt werden.

Die nichtionogenen Dispergiermittel dienen als Dispergatoren für die Druckfarbenpigmente. Sie wirken außerdem als Schäumer bei der Flotation. Geeignete nichtionogene Dispergiermittel sind Alkylenoxidaddukte an höhere hydrophobe Reste enthaltende Verbindungen, z. B. C₁₀-C₂₂-Fettalkohole oder C₄-C₁₂-Alkylphenole mit einem Gehalt an 5 - 40 Alkylenoxidgruppen. Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Betracht. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind das Addukt von 8 - 12 Mol Ethylenoxid an ein Oleyl-Cetylalkoholgemisch, oder das Addukt von 9,5 - 10 Mol Ethylenoxid an Isononylphenol.

Üblicherweise werden folgende Chemikalien, bezogen auf Altpapier, eingesetzt:

| | | |
|-----|---|--|
| 2 | - | 5 Gew.-% Alkalisilikat (Na-Wasserglas) |
| 0,5 | - | 3 Gew.-% Wasserstoffperoxid (100 %ig) |
| 0,5 | - | 2 Gew.-% Natriumhydroxid (100 %ig) |
| 0,5 | - | 2 Gew.-% Fettsäuren oder deren Salze |
| 20 | - | 0,02 - 0,5 Gew.-% nichtionogene Dispergiermittel |

Die Stoffdichte im Pulper beträgt 4 - 6 Gew.-% und in den Flotationszellen 0,5 - 2 Gew.-%. Die Prozeßtemperatur beträgt üblicherweise 35 - 45° C. Die Flotation erfolgt in bekannter Weise durch Einblasen von Luft in die Stoffsuspension. Die Verweilzeit des Stoffes in den Flotationszellen beträgt etwa 10 - 20 Minuten.

Die Beurteilung des deinkten Papiers erfolgt mittels Weißgradmessung, wobei der Weißgrad in Prozent angegeben wird. Mischte man Tageszeitungen und Illustrierte im Verhältnis 1 : 1, und behandelt sie mit den vorstehend genannten Chemikalien nach der bekannten Arbeitsweise, so wird ein Weißgrad von 56 - 60 % erzielt. Demgegenüber

beträgt der Weißgrad der unbedruckten Randstreifen 15
68 %.

Das bekannte Verfahren weist jedoch einige Nachteile auf. Die Verweilzeit in den Flotationszellen von 10 - 20 Minuten gestattet nur eine geringe Durchsatzleistung, weil sonst der Weißgrad deutlich abnimmt. Ferner agglo-
5 merieren sich die im flotierten Papierstoff noch vorhan-
denen hydrophobierten Druckfarben im Stoff-Führungssystem und verursachen Betriebsstörungen auf der Papiermaschine.
10 Dadurch ist auch das Verhältnis von deinktem Stoff zu Neustoff begrenzt. Schließlich führt die relativ hohe Prozeßtemperatur einerseits zur Zersetzung des Peroxids, andererseits zur Erweichung von über das Altpapier ein-
gebrachten Kunstharz-Bindemitteln (Hot-melts; z. B. aus
15 gebundenen Katalogen oder dgl). Diese klebrigen Rückstände lassen sich nur schwer mechanisch entfernen und verur-
sachen Betriebsstörungen.

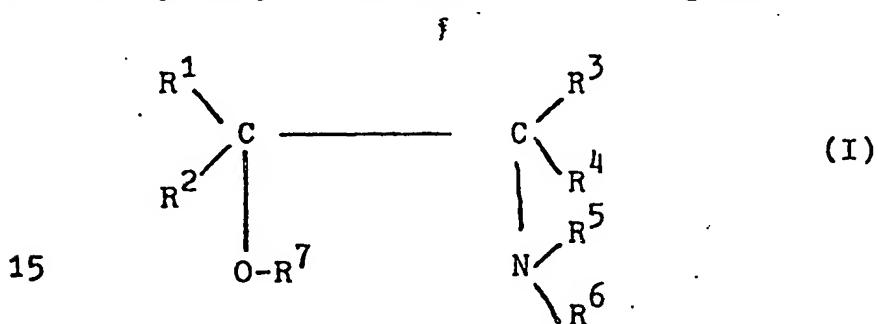
Bisherige Versuche haben gezeigt, daß eine wesentliche Weißgradsteigerung über 60 % hinaus nur durch einen zweiten Prozeßdurchlauf möglich ist.
20

Aufgabe der Erfindung ist es, das an sich bekannte De-inkingverfahren so zu verbessern, daß unter Beibehaltung der vorhandenen Anlagen der Druckfarbenaustausch be-
schleunigt, der Anteil an flotierten Druckfarben unter
25 Weißgradsteigerung erhöht und die Prozeßtemperatur ohne Bleichverlust gesenkt werden kann.

- 5 -

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier durch Behandeln des Papierstoffes im Stofflöser bei alkalischen pH-Werten mittels Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren

5 Fettsäuren oder deren Salzen und nichtionogenen Disper-
giermitteln und Ausscheiden der abgelösten Druckfarben-
teilchen aus der Faserstoffsuspension durch Flotation,
dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflöser 1 - 20
Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines
10 α -Hydroxyaminderivates der allgemeinen Formel



worin R^1 , R^2 , R^3 , $R^4 = H$ oder gleiche oder verschiedene C_1-C_{17} -Alkylgruppen sind, wobei die Summe der C-Atome in R^1 , R^2 , R^3 , $R^4 = 6 - 22$ beträgt,

20 $R^5, R^6 = H$ oder gleiche oder verschiedene C_1-C_{17} -Alkylgruppen oder Gruppen der Formel $(C_nH_{2n}O)_x$ sind, worin $n = 2$ oder 3 und $x = 1 - 10$ ist,

R^7 = H oder eine Gruppe der Formel $(C_nH_{2n}O)_xH$,
worin n = 2 oder 3 und x = 1 - 10 ist,

25 oder 1 - 20 Gew.-Teile eines davon abgeleiteten, durch Einführung einer C₁-C₄-Alkylgruppe am Stickstoff quaternierten α -Hydroxyaminderivates, zusetzt.

Geeignete α -Hydroxyaminderivate der Formel (I) werden erhalten durch Umsetzung von end- oder innenständigen

- 6 -

C_8-C_{24} -Olefinen mit Epoxidierungsmitteln, z. B. Peressigsäure, Perameisensäure, H_2O_2 /Eisessig oder H_2O_2 /Ameisensäure unter Bildung der entsprechenden Olefinepoxide und anschließende Aminolyse mit Ammoniak oder Aminen, vorzugsweise sekundären Aminen wie Dimethyl-, Diethyl-, Diethanol- oder Dipropanolamin. Die Verbindungen können weiterhin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid umgesetzt werden, wobei sowohl am O-Atom wie auch am N-Atom jeweils 1 - 10 Alkylenoxidreste eingeführt werden können. Bevorzugt werden die durch Epoxidierung von geradkettigen $C_{12}-C_{14}$ -Olefinen und Aminolyse mit Alkanolaminen erhaltenen α -Hydroxyaminderivate verwendet.

Die α -Hydroxyaminderivate können ganz oder teilweise durch Einführung einer C_1-C_4 -Alkylgruppe am N-Atom quaterniert werden. Die Quaternierung erfolgt in bekannter Weise z. B. durch Umsetzung mit entsprechenden Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder dgl.

Die α -Hydroxyaminderivate oder deren Quaternierungsprodukte werden in Mengen von 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eingesetzt. Bevorzugt werden Mengen von 5 - 15 Gew.-%. Die Fettsäuren bzw. Fettsäuresalze werden im Pulper in einer Menge von 0,5 - 2 Gew.-%, bezogen auf Altpapier, zugesetzt. Besonders bevorzugt wird Ölsäure, die auch ganz oder teilweise als Alkanolaminsalz vorliegen kann.

Das Deinking-Verfahren wird in an sich üblicher Weise unter Einsatz der eingangs genannten Chemikalien durchgeführt. Es werden Altpapiere aus Zeitungen, Illustrierten, Katalogen usw. verarbeitet, wobei die Stoffdichte im Pulper 4 - 6 Gew.-% beträgt.

Infolge der guten Druckfarbenablösung wird ein hoher Druckfarbenauftrag bei der Flotation und damit ein höherer Weißgrad des Papierstoffes bereits bei einmaligem Durchgang erreicht. Eine Senkung der Arbeits-

5 temperatur auf 15 - 20° C führt zu einer weiteren Verbesserung des Weißgrades, so daß selbst bei einer Verkürzung der Flotationsdauer gegenüber dem herkömmlichen Verfahren noch ausreichende Papierstoffqualitäten erhalten werden. Störungen durch koagulierte Druckfarben

10 oder klebrige Hot-melt-Rückstände können fast völlig vermieden werden.

- 5 -

Beispiele

1.) 20 g eines Papiergemisches bestehend aus 10 g Zeitungen und 10 g Illustrirten wurden 6 Minuten bei einer Stoffdichte von 5 % bei -20 und -45° C aufgeschlagen. Während der Aufschlagzeit wurden folgende Chemikalien, bezogen auf Papiereintrag, zudosiert:

5 3 Gew.-% Na-Wasserglas 37/40° Bé
 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid
10 1,5 Gew.-% Natriumhydroxid
 1 Gew.-% Ölsäure
 0,1 Gew.-% Oleyl-Cetylakoholpolyglykolether .7EO

Die Quellzeit betrug ca. 2 Stunden.

Der Papierstoff wurde mit Wasser von ca. 18° dH auf 15 1 Gew.-% Stoffdichte verdünnt und 6 Minuten in einer Denver-Flotationszelle flotiert.

Nach der Neutralisation des deinkten Stoffes mit Schwefelsäure auf pH 6,5 wurden auf einem Blattbildungsgesetz Prüfblätter hergestellt.

20 Am Weißgradmesser wurden folgende Weißgrade ermittelt:

| Prozeßtemperatur | Weißgrad |
|------------------|----------|
| 20° C | 56 % |
| 45° C | 60,5 % |

- 9 -

2.) Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten. Die Weißgrade betrugen:

| <u>Prozeßtemperatur</u> | <u>Weißgrad</u> |
|-------------------------|-----------------|
| 20° C | 52 % |
| 45° C | 56 % |

3.) Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren. Anstelle von 1 % Ölsäure wurde 1 % eines Gemisches, bestehend aus:

10 90 Teilen Ölsäure und
 10 Teilen eines C_{12} - C_{14} - α -Hydroxyaminderivates,
 hergestellt aus einem endständigen
 C_{12} - C_{14} -Olefin durch Umsetzung mit
 H_2O_2 /Ameisensäure zum Epoxid und
 Aminolyse mit Diäthanolamin

15

zudosiert. Die erhaltenen Weißgrade betrugen:

| <u>Prozeßtemperatur</u> | <u>Weißgrad</u> |
|-------------------------|-----------------|
| 20° C | 65,5 % |
| 45° C | 63,5 % |

20 4.) Es wurde wie im Beispiel 3 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

| <u>Prozeßtemperatur</u> | <u>Weißgrad</u> |
|-------------------------|-----------------|
| 20° C | 61,5 % |
| 45° C | 60 % |

- 10 -

5.) Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von 1 % Ölsäure wurde jedoch 1 % eines Gemisches aus

- 90 Teilen Ölsäure und
- 10 Teilen eines oxethylierten C₁₁-C₁₄-Hydroxy-
aminderivates, hergestellt aus einem innenständigen C₁₁-C₁₄-Olefin durch Umsetzung mit Perameisensäure zum Epoxid, Aminolyse mit Diäthanolamin und weiterer Reaktion mit 1 Mol Ethylenoxid

10

zugesetzt.

| Prozeßtemperatur | Weißgrad |
|------------------|----------|
| 20° C | 65,0 % |
| 45° C | 63,5 % |

15 6.) Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

| Prozeßtemperatur | Weißgrad |
|------------------|----------|
| 20° C | 62 % |
| 45° C | 60,5 % |

20 7.) Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von 1 % Ölsäure wurde jedoch 1 % eines Gemisches aus

- 90 Teilen Ölsäure und
- 10 Teilen eines quarternierten C₁₂- α -Hydroxy-
aminderivates, hergestellt aus einem C₁₂-Olefin durch Umsetzung mit H₂O₂/Ameisensäure zum Epoxid, Aminolyse mit Dimethylamin und Quaternierung mit Methylchlorid

25

zugesetzt.

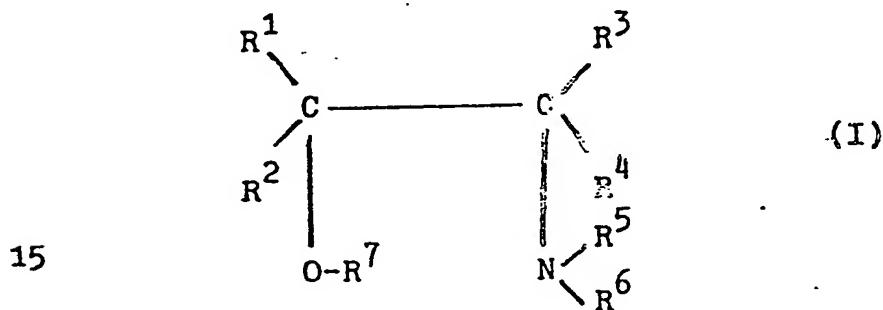
| Prozeßtemperatur | Weißgrad |
|------------------|----------|
| 20° C | 63,5 % |
| 45° C | 62,5 % |

5 8.) Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

| Prozeßtemperatur | Weißgrad |
|------------------|----------|
| 20° C | 61,5 % |
| 45° C | 60,5 % |

PatentansprücheVerfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier

1. Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier durch Behandeln des Papierstoffes im Stofflösler bei alkalischen pH-Werten mittels Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren Fettsäuren oder deren Salzen und nichtionogenen Dispergiermitteln und Ausscheiden der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffssuspension durch Flotation, dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflösler 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines α -Hydroxyaminoderivates der allgemeinen Formel



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 = H oder gleiche oder verschiedene C_1-C_{17} -Alkylgruppen sind, wobei die Summe der C-Atome in R^1 , R^2 , R^3 , R^4 = 6 - 22 beträgt,

R^5 , R^6 = H oder gleiche oder verschiedene C_1-C_{17} -Alkylgruppen oder Gruppen der Formel $(C_nH_{2n}O)_x^H$ sind, worin n = 2 oder 3 und x = 1 - 10 ist

R^7 = H oder eine Gruppe der Formel $(C_nH_{2n}O)_x^H$, worin n = 2 oder 3 und x = 1 - 10 ist,

oder 1 - 20 Gew.-Teile eines davon abgeleiteten, durch Einführung einer C_1-C_4 -Alkylgruppe am Stickstoff quaternierten α -Hydroxyaminoderivates, zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflöser folgende Chemikalien, bezogen auf Altpapier, zusetzt

| | | | | |
|----|-------|-------|--------|--|
| | 2 | - 5 | Gew.-% | Alkalisilikat |
| 5 | 0,5 | - 3 | Gew.-% | Wasserstoffperoxid (100 %ig) |
|) | 0,5 | - 2 | Gew.-% | Natriumhydroxid (100 %ig) |
| | 0,5 | - 2 | Gew.-% | Fettsäuren oder Fettsäuresalze |
| 10 | 0,005 | - 0,4 | Gew.-% | eines α -Hydroxyaminderivates der Formel(I)oder eines ent- sprechenden Quaternierungs- produktes |
| | 0,02 | - 0,5 | Gew.-% | nichtionogene Dispergiermittel |

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Zusatz von 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines α -Hydroxyamiderivates der Formel (I), hergestellt aus geradkettigen C₁₀-C₁₄-Olefinen und gegebenenfalls nachfolgende Quaternierung.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitstemperatur in Stofflöser $15 - 25^{\circ}\text{C}$, beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013027

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 5370

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|--|--|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) |
| | <p><u>DE - A - 2 703 020 (HENKEL)</u></p> <p>• Ansprüche 1,3-5,7,8,10-12; Seiten 14,18, letzter Absatz; Seiten 22, zwei letzte Absätze; Seiten 23-25,26, drei erste Absätze</p> <p>-----</p> | 1,3,4 | D 21 C 5/02 |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| | X. von besonderer Bedeutung | A: technologischer Hintergrund | |
| | O: nichtschriftliche Offenbarung | P: Zwischenliteratur | |
| | T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | E: kollidierende Anmeldung | |
| | D: in der Anmeldung angeführtes Dokument | L: aus anderen Gründen angefundenes Dokument | |
| | & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 25-03-1980 | NESTBY | |